

PAT-NO: JP407296953A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 07296953 A

TITLE: METHOD FOR FORMATION OF SILICON OXIDE
PROTECTION FILM ON
SURFACE OF SILICIDE CONDUCTOR AND CERAMIC
HEATER ELEMENT

PUBN-DATE: November 10, 1995

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

MIHASHI, ETSUO
KITAJIMA, MASAHIRO
MIKI, NOBUYUKI
SAWAMURA, KENTARO
YODOGAWA, MASATADA

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

TDK CORP

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP06114459

APPL-DATE: April 28, 1994

INT-CL (IPC): H05B003/14, C04B035/10 , C04B035/58 , C04B041/87 ,
H01B005/14

ABSTRACT:

PURPOSE: To form a dense protection film of silicon oxide over the surface of a conductor using a simple process by feeding a current to the conductor containing silicides for a certain time so that the conductor itself gets a high temp. in an oxidative atmosphere.

CONSTITUTION: The common materials Al<SB>2</SB>O<SB>3</SB> and MOSi<SB>2</SB> are used in an insulative ceramic sintering layer 1, heat emission part 2, and the first and second lead layers 3, 4, wherein

the
Al₂O₃ contents of the layers should be 100, 70,
20wt.%,
respectively. To this material, a binder and a solvent are added,
followed by
mixing, kneading, and shaping into a sheet. A plurality of such
sheets are
laid in a die in a specified structure so that a laminate is
accomplished
through a hot pressure attachment, The resultant is cut into a
specified size,
gets rid of the binder, and is subjected to a baking process, and at
one end,
Pd-Ag electrodes 5, 6 are formed, followed by electrical welding of
leads so
that a specimen is formed. A voltage is impressed so that the max.
temp.
region of the specimen becomes 1700°C, followed by leaving for
one hr, and
an oxide film is formed. At this time, an Ar gas atmosphere is used
until the
element temp. 600°C is attained, and then the air is used.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-296953

(43) 公開日 平成7年(1995)11月10日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 B 3/14	B	7512-3K		
C 0 4 B 35/10				
35/58	1 0 6 A			
41/87	M			

C 0 4 B 35/ 10 Z

審査請求 未請求 請求項の数11 F D (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-114459

(22) 出願日 平成6年(1994)4月28日

(71) 出願人 000003067

ティーディーケー株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 三橋 悦央

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(72) 発明者 北島 正裕

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(72) 発明者 三木 信之

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(74) 代理人 弁理士 石井 陽一

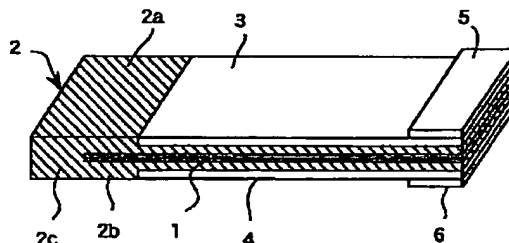
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 珪化物導電体表面への酸化珪素保護膜の形成方法およびセラミック発熱素子

(57) 【要約】

【目的】 簡単な工程で酸化珪素保護膜を形成することができる酸化珪素保護膜の形成方法、この形成方法によって得られた酸化珪素保護膜を備えるセラミック発熱素子、および該セラミック発熱素子の製造方法を提供することを目的とする。

【構成】 本発明の導電体表面への酸化珪素保護膜の形成方法は、珪化物を含む導電体の表面に緻密な酸化珪素保護膜を形成する方法において、酸化性雰囲気中で導電体自体が高温になるように、一定時間通電することにより、導電体の表面に緻密な酸化珪素保護膜を形成することを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 珪化物を含む導電体の表面に緻密な酸化珪素保護膜を形成する方法において、酸化性雰囲気中で導電体自体が高温になるように、一定時間通電することにより、導電体の表面に緻密な酸化珪素保護膜を形成する導電体表面への酸化珪素保護膜の形成方法。

【請求項2】 酸化珪素保護膜形成のための通電時の導電体の温度が1000℃以上である請求項1の酸化珪素保護膜の形成方法。

【請求項3】 酸化被膜形成のための通電時の導電体の温度が使用発熱時の温度よりも高い請求項1または2の酸化珪素保護膜の形成方法。

【請求項4】 酸化珪素保護膜形成のための通電時に、少なくとも導電体温度400℃～800℃の領域における処理雰囲気を非酸化性雰囲気にする請求項1ないし3のいずれかの酸化珪素保護膜の形成方法。

【請求項5】 請求項1ないし4のいずれかの酸化珪素保護膜の形成方法により表面に酸化珪素保護膜が形成された導電体を発熱部とするセラミック発熱素子。

【請求項6】 前記酸化珪素保護膜の厚さが、0.01～20μmである請求項5のセラミック発熱素子。

【請求項7】 前記発熱部がセラミック絶縁層に支持された請求項5または6のセラミック発熱素子。

【請求項8】 前記発熱部が、電気絶縁性セラミック焼結体層の両面のそれぞれの少なくとも一部に高抵抗の導電性セラミック材料で層設された第1および第2高抵抗導電性セラミック焼結体層、および高抵抗の導電性セラミック材料で前記第1および第2高抵抗導電性セラミック焼結体層と一体的に形成された連結部分を有し、この発熱部において、前記第1および第2高抵抗導電性セラミック焼結体層の一方から前記連結部分を介して他方に延びる電流路が形成された請求項5ないし7のいずれかのセラミック発熱素子。

【請求項9】 前記第1および第2高抵抗導電性セラミック焼結体層と同一面上あるいは該第1および第2高抵抗導電性セラミック焼結体層の表面上の少なくとも一部に、低抵抗の導電性材料で形成され、それぞれ該第1および第2高抵抗導電性セラミック焼結体層に電気的に接続された第1および第2リード部層を備えた請求項8のセラミック発熱素子。

【請求項10】 前記第1および第2リード部層が、低抵抗の導電性セラミック材料で形成された導電性セラミック焼結体層である請求項9のセラミック発熱素子。

【請求項11】 前記導電性セラミック焼結体層が珪化物を含有し、自己発熱による酸化珪素保護膜が、前記発熱部およびこれに連続する一部のリード部層のみに生成されている請求項10のセラミック発熱素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、導電体表面への酸化珪

素保護膜の形成方法、セラミック発熱素子およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】二珪化モリブデン等珪化物導電体は、例えばガス着火素子等のセラミック発熱素子の発熱部に使用される。したがって、このセラミック発熱素子は、火炎等に長時間直接さらされるので、外表面が化学的、熱的に安定な耐熱性、耐酸化性の保護膜で被覆されていることが好ましい。

【0003】このような珪化物導電体表面への保護膜を形成する方法として、従来は、Ar等非酸化性雰囲気とした炉中において珪化物導電体を焼成し、焼結体を得た後、この焼結体を高温の酸化性雰囲気中に所定の時間さらし、導電体表面に酸化珪素保護膜を形成する方法が取られていた。したがって、従来は、酸化珪素保護膜を有するセラミック発熱素子を形成する場合は、非酸化性雰囲気での焼成と、酸化性雰囲気での熱処理の2回の炉中での熱処理が必要であり、製造に手間がかかった。

【0004】さらに、この酸化珪素保護膜は焼結体に端子電極等を形成する際、不要部分の酸化珪素保護膜の切除等の機械加工を行わなければならない、この点においても製造が面倒であるという問題点がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は、簡単な工程で酸化珪素保護膜を形成することができる酸化珪素保護膜の形成方法、およびこの形成方法によって得られた酸化珪素保護膜を備えるセラミック発熱素子を提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記(1)～(11)の本発明により達成される。

(1) 珪化物を含む導電体の表面に緻密な酸化珪素保護膜を形成する方法において、酸化性雰囲気中で導電体自体が高温になるように、一定時間通電することにより、導電体の表面に緻密な酸化珪素保護膜を形成する導電体表面への酸化珪素保護膜の形成方法。

(2) 酸化珪素保護膜形成のための通電時の導電体の温度が1000℃以上である上記(1)の酸化珪素保護膜の形成方法。

(3) 酸化被膜形成のための通電時の導電体の温度が使用発熱時の温度よりも高い上記(1)または(2)の酸化珪素保護膜の形成方法。

(4) 酸化珪素保護膜形成のための通電時に、少なくとも導電体温度400℃～800℃の領域における処理雰囲気を非酸化性雰囲気にする上記(1)ないし(3)のいずれかの酸化珪素保護膜の形成方法。

(5) 上記(1)ないし(4)のいずれかの酸化珪素保護膜の形成方法により表面に酸化珪素保護膜が形成された導電体を発熱部とするセラミック発熱素子。

(6) 前記酸化珪素保護膜の厚さが、0.01～20μ

■である上記(5)のセラミック発熱素子。

(7) 前記発熱部がセラミック絶縁層に支持された上記(5)または(6)のセラミック発熱素子。

(8) 前記発熱部が、電気絶縁性セラミック焼結体層の両面のそれぞれの少なくとも一部に高抵抗の導電性セラミック材料で層設された第1および第2高抵抗導電性セラミック焼結体層、および高抵抗の導電性セラミック材料で前記第1および第2高抵抗導電性セラミック焼結体層と一体的に形成された連結部分を有し、この発熱部において、前記第1および第2高抵抗導電性セラミック焼結体層の一方から前記連結部分を介して他方に延びる電流路が形成された上記(5)ないし(7)のいずれかのセラミック発熱素子。

(9) 前記第1および第2高抵抗導電性セラミック焼結体層と同一面上あるいは該第1および第2高抵抗導電性セラミック焼結体層の表面上の少なくとも一部に、低抵抗の導電性材料で形成され、それぞれ該第1および第2高抵抗導電性セラミック焼結体層に電氣的に接続された第1および第2リード部層を備えた上記(8)のセラミック発熱素子。

(10) 前記第1および第2リード部層が、低抵抗の導電性セラミック材料で形成された導電性セラミック焼結体層である上記(9)のセラミック発熱素子。

(11) 前記導電性セラミック焼結体層が珪化物を含み、自己発熱による酸化珪素保護膜が、前記発熱部およびこれに連続する一部のリード部層のみに生成されている上記(10)のセラミック発熱素子。

【0007】

【作用】珪化物導電体の自己発熱により、導電体表面へ酸化珪素保護膜を形成するので、従来のように焼結体を改めて酸化性雰囲気の中に入れて熱処理を行なうことが不要であるので、極めて容易に酸化珪素保護膜を形成でき、しかも形成コストも低減される。

【0008】また、従来の場合には、得られた焼結体表面の全体に酸化珪素保護膜が形成されてしまうので、端子電極等を形成して発熱素子とするためには、不要な部分の酸化珪素保護膜の切除が必要であるが、本発明においては、素子構造としてから酸化珪素保護膜の形成が行なわれるので、上記のような酸化珪素保護膜の切除の工程を省略することができ、したがって、セラミック発熱素子を容易かつ低コストで製造することができる。

【0009】

【具体的構成】以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

【0010】本発明においては、導電性材料である珪化物を含む導電体の表面に緻密な酸化珪素保護膜を形成する。

【0011】導電体に含まれる金属珪化物としては、例えば、モリブデン、タングステンおよびクロムの珪化物のうち少なくとも一種が用いられる。導電体内には、導

電性材料として、金属炭化物を含んでいてもよい。金属炭化物としては、シリコンおよびチタンの炭化物のうち少なくとも一種が用いられる。上記金属珪化物は、全導電性材料中0.1体積%以上であることが必要である。上記導電体内には、その抵抗値を調整するため、絶縁性材料である金属酸化物を含んでいることが好ましい。

【0012】金属酸化物としては、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化クロム、酸化チタン、酸化タンタル、酸化アルミニウムマグネシウム、ムライト等のうち少なくとも一種の粉体が用いられる。

【0013】以下、上記絶縁性材料を絶縁性第1成分と、上記導電性材料を導電性第2成分とそれぞれ称することがある。

【0014】上記導電体を発熱素子の発熱部として用いる場合、導電体における導電性第2成分と絶縁性第1成分の組成比は、体積比で40/60~15/85、特に35/65~20/80であることが好ましい。

【0015】導電成分の体積が大きいと比抵抗が小さくなり、導電部との抵抗差を確保できず、発熱部で集中発熱させることができない。導電成分の体積が小さいと比抵抗が非常に大きく絶縁体に近くなり電流を十分に確保できず、発熱素子としての機能を果たさない。

【0016】上記導電体には、高温領域での正の抵抗温度係数を小さくする目的で、SiCを10体積%以下添加してもよい。SiCの添加が10体積%を超えると、焼結しにくいので、十分に緻密化せず、発熱素子としての信頼性が劣るからである。なお、添加する場合には、添加量は0.01体積%以上とする。これ未満では、効果が期待できないからである。

【0017】本発明においては、緻密な酸化珪素保護膜を形成するため、導電体を酸化性雰囲気中で導電体自体が1000℃以上の高温になるように、一定時間通電する。これにより、形成されたSiO₂は1000℃以上では緻密な膜を形成し酸素の拡散を防ぐ。

【0018】これにより、素子中に例えばMoSi₂が含まれている場合には、素子の裏面近傍のMoSi₂がO₂と反応し(5MoSi₂ + 7O₂ → Mo₅Si₃ + 7SiO₂)、緻密な酸化珪素保護膜(SiO₂)が形成される。ここで、本発明において望ましい緻密な酸化珪素保護膜とは、酸化珪素の針状結晶を含まないことが好ましい。

【0019】上記酸化珪素保護膜の厚さは、0.01~20μm、特に0.1~2μmであることが好ましい。

【0020】厚さが0.01μm未満であるとキズ等の損傷を受けやすく、また保護膜の機能を十分に果たさない。20μmを超えると、保護膜の熱膨張係数αが抵抗層の熱膨張係数α=8×10⁻⁶degに比し小さいため、熱サイクルにより剥離しやすくなる。

【0021】上記酸化性雰囲気とは、酸素を5%以上含む雰囲気をいう。酸素濃度は高ければ高いほど望まし

く、したがって、酸素100%あるいは水蒸気を含んだ空気の雰囲気中で熱処理を行なうことが好ましい。

【0022】上記酸化珪素保護膜形成のための通電時の導電体の温度は1000℃以上である。1000℃以上でないと、緻密な酸化珪素保護膜が形成されないからである。この温度に上限はないが、発熱素子を考えると、通常1800℃程度である。また、上記温度は、素子の作動状態における通常温度より高いことが望ましい。この理由については後述する。

【0023】酸化珪素保護膜形成のための通電時に、導電体温度1000℃未満、少なくとも導電体温度400℃～800℃の領域における処理雰囲気を非酸化性雰囲気にすることが望ましい。上記温度領域において、酸化性雰囲気であると、酸化珪素の針状結晶が生成され、1000℃以上にしてもこの酸化珪素の針状結晶が残り、保護層が多孔質のものとなってしまう、使用にしがたい素子が酸化されて、素子の抵抗値が変動してしまうからである。上記非酸化性雰囲気としては、アルゴンガス雰囲気等を用いることが好ましい。

【0024】通電時間は、1～5時間が望ましい。通電時間が短いと十分に緻密な膜を発達させることができない。また、時間が長いと、処理に要する時間が長く高コストとなる。昇温速度は1000℃まで1分程度とし、降温は自然放冷とする。

【0025】以上の発熱条件を満たすため、通常の作動電圧より5～50%程度高い電圧を印加することが好ましい。

【0026】上記発熱部は、セラミック絶縁層に支持されていることが好ましい。

【0027】本発明のセラミック発熱素子は、例えば図1に示されているような構造のものであることが好ましい。このセラミック発熱素子は、電気絶縁性セラミック焼結体層1と、この電気絶縁性セラミック焼結体層1の両面のそれぞれの少なくとも一部に高抵抗の導電性セラミック材料で層設された第1および第2高抵抗導電性セラミック焼結体層2a、2b、および高抵抗の導電性セラミック材料で前記第1および第2高抵抗導電性セラミック焼結体層と一体的に形成された連結部分2cを有し、前記第1および第2高抵抗導電性セラミック焼結体層2a、2bの一方から前記連結部分2cを介して他方に延びる電流路を形成した発熱部2と、前記第1および第2高抵抗導電性セラミック焼結体層2a、2bと同一面上あるいは該第1および第2高抵抗導電性セラミック焼結体層2a、2bの表面上の少なくとも一部に低抵抗の導電性材料で形成され、それぞれ該第1および第2高抵抗導電性セラミック焼結体層と電気的に接続された第1および第2リード部層3、4とを備えている。セラミック発熱素子はまた、上記第1および第2リード部層に接続された端子電極5、6を備えている。

【0028】以上の構成においては、図から明らかなよ

うに、本発明の急速昇温発熱素子は、好ましくは全体として長方形の板状に形成されており、その長尺方向の端部の先端部に発熱部2が形成されている。本明細書において「発熱部」とは、抵抗体のみならず電気絶縁性セラミック焼結体層1の一部を含む場合もある。すなわち発熱部は、実質的に発熱作用を担う部分であって、図示例では、リード部層3、4の先端面より先端側を指し、これらでは電気絶縁性セラミック焼結体層1の先端部を含んでいる。

【0029】上記発熱部2は、上述の組成の導電体で形成されることが望ましい。

【0030】上記電気絶縁性セラミック焼結体層は、金属酸化物である絶縁性第1成分と、金属珪化物および/または金属炭化物である導電性第2成分とを主体とするセラミックで形成されている。この場合、絶縁性第1成分のみを用いてもよいが、さらに導電性第2成分を含有させることが好ましい。これにより耐久性が向上する。

【0031】金属酸化物、金属珪化物および金属炭化物としては、上記のものを用いることができる。

【0032】以上のうち、特に酸化アルミニウムと珪化モリブデンを主成分とするセラミックで電気絶縁性セラミック焼結体層を構成することが望ましい。発熱部と主成分を同一にすることにより、発熱部と電気絶縁性セラミック焼結体層との結合を良好なものとすることができる。

【0033】電気絶縁性セラミック焼結体層1中の上記絶縁性第1成分と導電性第2成分の組成比は、体積比で10:0～8:2、好ましくは10:0～9.3:0.7に設定することが望ましい。導電性第2成分が20体積%を超えると、絶縁性第1成分による絶縁が崩れ、導電性を持ちやすくなる。

【0034】以上の原材料にバインダおよび溶媒を添加し、混合することにより電気絶縁性セラミック焼結体層1用スラリが調整される。以下、このスラリを絶縁性スラリと称することがある。

【0035】第1および第2リード部層3および4も上記電気絶縁性セラミック焼結体層1および発熱部2と同様、金属酸化物である絶縁性第1成分と、金属珪化物および/または金属炭化物である導電性第2成分を主体とするセラミックで形成されている。この際、導電性第2成分のみを用いてもよいが、耐久性等の点では絶縁性第2成分を添加することが好ましい。金属酸化物、金属珪化物および金属炭化物としては、上記と同様のものを用いることができる。この第1および第2リード部層においても、上記電気絶縁性セラミック焼結体層の場合と同様、酸化アルミニウムと珪化モリブデンを用いることが望ましい。電気絶縁性セラミック焼結体層や発熱部と同一の材料を用いることにより、これらと第1および第2リード部層との結合が特に良好なものとなるからである。また、本発明により、このリード部層の所望の一部

にも、酸化珪素保護膜が形成されるからである。

【0036】第1および第2リード部層における絶縁性第1成分と導電性第2成分の組成比は、体積比で5:5~0:10、好ましくは5:5~9:1に設定することが望ましい。導電性第2成分が50体積%未満ではリード部層での発熱が多くなりすぎる。

【0037】以上の原材料にバインダおよび溶媒を添加し、混合することによりリード部層用スラリが調整される。以下、このスラリを導電性スラリと称することがある。

【0038】絶縁性第1成分と導電性第2成分は、それぞれ1~500 μm 程度および1~50 μm 程度のグレインサイズとされる。

【0039】この第1および第2リード部層は、場合によっては、セラミック層でなく、金属あるいは合金の焼付け、溶射、めっき、スパッタ等による層であってもよい。用いることのできる金属としては、例えば、白金、パラジウム、合金としては、ステンレス、ニッケルクロム-アルミニウム、コバルト、イットリウム系の合金Ni-Cr-Al-Y、Co-Cr-Al-Y、Ni-Co-Cr-Al-Y、Ni-Crが挙げられる。

【0040】上記端子電極は、パラジウム、銀、ニッケル、アルミニウム、はんだ等により形成される。パラジウム、銀、ニッケルの場合には、焼付けで、アルミニウムの場合には溶射により形成される。

【0041】以上のセラミック発熱素子は、その厚さを100~2000 μm の範囲、その幅を200~5000 μm 、好ましくは800~3000 μm の範囲、その長さを15~70mm、好ましくは25~50mmの範囲に設定することが望ましい。

【0042】厚さが上記の範囲未満では機械的強度が弱く、上記範囲を超えると、熱容量が大きくなりすぎ昇温速度が遅くなるとともに、耐熱衝撃性が低下し、急速昇温時にクラックの発生原因となる。幅が上記の範囲未満では機械的強度が弱く取扱いが難しくなるとともに、発熱容量が小さくなっていく。また、長時間使用で導電体の酸化が進むと、酸化層の比率が高くなり易く、その結果異常昇温し、酸化の影響を強く受けるようになっていく。一方、上記範囲を超えると、熱容量が大きくなりすぎ昇温速度が遅くなっていく。また、放熱面積が大きくなっても、昇温が遅くなる。さらに、耐熱衝撃性が低下し、急速昇温時にクラック発生原因となっていく。

【0043】また、素子の長さが上記の範囲未満であると、端子電極を発熱部から十分に離して設置することが困難となり、端子電極の部分の温度が高くなっていく。一方、長さが上記の範囲を超えると、機械的な衝撃等に弱くなり、取扱いが難しくなっていく。

【0044】上記電気絶縁性セラミック焼結体層1および第1および第2高抵抗導電性セラミック焼結体層2a、2bの厚さは、共に1~1000 μm 、好ましくは

10~500 μm の範囲に設定することが望ましい。1 μm 未満では、機械的強度がもたず、またスルーホール等が発生し易くなり、電気的に短絡し易くなっていく。一方、1000 μm を超えると、熱容量が大きくなり、昇温速度が遅くなると同時に、急昇温による熱衝撃で素子が破壊し易くなっていく。

【0045】上記発熱部全体の厚さは、100~2000 μm 、好ましくは500~1000 μm の範囲に設定することが望ましい。100 μm 未満では機械的強度がもたず、使用に耐えなくなっていく。また、長時間使用していると、導電体中に発生する酸化層と反応し、絶縁劣化が起きやすくなる。一方、2000 μm を超えると、熱容量が大きくなりすぎ、昇温に時間がかかり、耐熱衝撃性も低下していく。さらに、発熱特性の点から、発熱部の連結部分2cは、電気絶縁性セラミック焼結体層の先端側に200~2000 μm 存在することが望ましい。そして、第1および第2高抵抗導電性セラミック焼結体層2a、2bは、電気絶縁性セラミック焼結体層1上に最小100 μm 、特に最小500 μm 、最大電気絶縁性セラミック焼結体層1の長さで存在することが望ましい。このような長さとするにより、発熱部の均熱領域が広がり、繰り返し昇温によるクラックの発生等が減少し、耐熱衝撃性、耐久性が向上する。

【0046】なお、第1および第2リード部層3、4の厚さは、1~1000 μm 程度とする。

【0047】このようなセラミック発熱素子、特にセラミック急速昇温発熱素子においては、熱容量を大きくしようとしてサイズを大きくすると、急昇温による熱膨張によって、発熱部にクラックが生じたり、破壊してしまうおそれがあった。このような問題は、特に熱膨張率の大きな珪化モリブデンを使用する際に顕著となる。

【0048】そこで、本発明においては、熱膨張によって生じる応力を、構造の改善により緩和し、上記のクラックや破壊を抑制する。すなわち、本発明のセラミック発熱素子においては、発熱部に、例えばスリットや微小開口である応力緩和用空隙を設けて、発熱部を実質的に分断し、各部分の応力を抑制し、これによって発熱部全体としてのクラックまたは破壊を防止する。

【0049】具体的には、図2に開示したように、応力緩和用空隙である少なくとも1本のスリット7を形成する。このスリット7は、図示したように、セラミック急速昇温発熱素子の先端から電極5、6方向に向かって、すなわち発熱部の電流路に沿って、発熱部2を貫通して延びるものであることが望ましい。この構造は、発熱部における抵抗を並列に分割したものと同等の構造のものであり、全体的な抵抗値を実質的に変動させるものではない。また、このスリット7は、その深さ方向あるいは高さ方向には、第1および第2高抵抗導電性セラミック焼結体層2a、2bおよび電気絶縁性セラミック焼結体層1のすべてにわたるものである。なお、このスリット

7は、素子の先端まで達していなくてもよく、また、リード部3および4まで必ずしも達している必要はない。また、このスリット7の幅は、特に制限はないが、通常0.01~1mm程度に設定される。

【0050】本発明において応力緩和用空隙スリットは、発熱部の抵抗値を実質的に変化させずに、発熱部に発生する応力を緩和しうるものであるなら、どのような構造のものであってもよい。したがって、応力緩和用空隙は、上記発熱部のほぼ全域に均一に分布するように形成された多数の微小開口等であってもよい。

【0051】急速昇温発熱素子にこのようなスリットを形成することにより、大きな構造の素子であっても、使用中に亀裂が生じたりクラックが発生したりすることがない。

【0052】以上の構造のセラミック発熱素子において、上記の条件下で、端子電極に電圧を印加し、発熱部を発熱させれば、発熱部に酸化珪素保護膜が形成されるが、このとき、第1および第2リード部層が金属珪化物を含有する場合には、この発熱により、リード部層の発熱部に連続する所定長の部分にも上記酸化珪素保護膜が形成されるように通電することが好ましい。酸化珪素は、通常400℃以上となると生成されるので、通常使用状態において、リード部層の少なくとも400℃以上となる部分を上記の1000℃以上となるように素子を発熱させ、この部分に緻密な酸化珪素保護膜を生成し、後の使用において該部分が酸化されないようにしておく。リード部層の残りの部分、すなわち端子電極側の部分は、素子の通常使用状態において、400℃以上にならないので、酸化されることがない。したがって、この部分には、酸化珪素膜が存在しないか、あるいは針状結晶として存在してもよい。

【0053】この製造にあたっては、まず、電気絶縁性セラミック焼結体層、発熱部および第1および第2リード部層の原材料の調合が行なわれる。

【0054】この調合は、絶縁性第1成分（以下、発熱部の主成分である酸化アルミニウムも絶縁性第1成分と称することがある）の粉体と、導電性第2成分（以下、発熱部の主成分である珪化モリブデンも導電性第2成分と称することがある）の粉体を、上記電気絶縁性セラミック焼結体層、発熱部および第1および第2リード部層用として、上記の組成比で計量し、それらに上記のような金属炭化物である添加物、バインダおよび溶剤を添加することによって行なわれる。

【0055】調査された材料は、例えばボールミルで混合されて、上記の絶縁性スラリー、抵抗スラリーおよび導電性スラリーであるスラリーとされる。混合時間は、例えば3~24時間程度とすればよい。これらのスラリーを用いて、ドクターブレード法等により各グリーンシートが形成される。

*【0056】この後、各グリーンシートを、断面が図1の構造となるようにして積層する。この積層は、圧力50~2000kg/cm²、温度50~150℃の条件で熱圧着により行なわれる。

【0057】この後、カットにより各素子形状に短冊状に切断される。この場合、最高でも長方形の4辺を切断すればよい。

【0058】上記切断の後、脱バインダ処理および焼成を行なう。脱バインダ処理は、例えば次の条件で行なうことが望ましい。

【0059】昇温速度：6~300℃/時間、特に30~120℃/時間

保持温度：900~1100℃/、特に950~1050℃

保持時間：1~24時間、特に5~20時間

雰囲気：空気、窒素ガス、アルゴンガス、窒素ガス-水素ガス-水蒸気

【0060】焼成は、例えば次の条件で行なうことが望ましい。

【0061】昇温速度：300~2000℃/時間、特に500~1000℃/時間

保持温度：1400~1850℃/、特に1700~1800℃

保持時間：0.5~3時間、特に1~2時間

冷却速度：300~2000℃/時間、特に500~1000℃/時間

【0062】焼成雰囲気は、真空、アルゴンガス、ヘリウムガス、水素ガス等とすることができる。

【0063】次に、第1および第2リード部層の表面の所定位置に銀等を焼付け等して端子電極を形成して、セラミック昇温発熱素子の製造を完了する。さらには、リード線を電氣的に接続し、ソケットに固定してもよい。

【0064】以上のようにして得られた素子の焼結体の表面には、上記保護層が形成される。この保護膜の形成は、上記の条件で、酸化性雰囲気中にて、素子に通電し、高温に発熱させることにより行なわれる。

【0065】以上により製造された本発明の急速昇温発熱素子は、ガス着火器等に用いられ、その駆動電圧は、例えばカーバッテリーの12Vから400V程度が印加される。

【0066】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

【0067】素子のサンプルの作製にあたって、上記電気絶縁性セラミック焼結体層、発熱部および第1および第2リード部層のセラミックの材料として、共通してAl₂O₃とMoSi₂を用い、次のように配合した。

【0068】

*

Al₂O₃ MoSi₂

11

12

電気絶縁性セラミック焼結体層
(絶縁層)

100体積% 0体積%

発熱部(抵抗層)

70体積% 30体積%

第1および第2リード部層(導電体)

20体積% 80体積%

粉体平均粒径

0.4 μ m 2 μ m

バインダ

メタアクリル系バインダ

溶媒

トルエン

【0069】以上をボールミルで24時間混合してスラリーをそれぞれ作製し、これらを用いてドクターブレード法により厚さ0.1mmのシートを作製し、さらに図1に示された構造(端子電極含まず)になるように、各々のシートを所定寸法に切断した。更に、各シートを金型中に積層し、120℃、500kg/cm²の条件で熱圧着し、絶縁層、抵抗層および導電層の各部を接着させ、図1の構造の積層体を得た。その積層体を所定の大きさに切断し通炉して有機成分を窒素雰囲気中で除去した。この成形体をアルゴン雰囲気中で1800℃で2時間焼成した。この焼結体の一端(発熱部が形成される端部と反対側の端部)にPd-Ag電極を塗布した後乾燥して1000℃で焼付けた。この電極部にNiメッキ軟銅線を電気溶接して試料とした。

【0070】試料のサイズは、2mm×(幅)×40mm(長さ)×1mm(厚さ)であり、発熱部の長さ(試料の長さ方向の長さ)は7mmであった。

【0071】この試料の最高温度領域が1700℃になるように、電圧28Vを印加して1時間保持し、高温部に酸化膜を形成した。なお、この酸化膜の形成においては、少なくとも素子温度が600℃を超えるまでは、処理雰囲気をアルゴンガスとし、その後空気とした。素子の裏面をEPMAにより分析したところ、発熱部の全表面、およびリード部の発熱部に近接する4mm程度のところまでが、緻密な酸化珪素保護膜で、その後、1mm程度に針状の酸化珪素が発生し、電極近傍の残部には、酸化珪素が生成されず、そのままであった。

【0072】また、発熱部における酸化珪素膜の厚さは、10 μ mであった。

【0073】この通電試料と通電なしの試料をプロパンガスの炎に曝し、ガスの炎に曝す前後の室温における抵抗変化率が50%以上になる時間を調べたところ、通電なしの試料では20時間であったが、本発明の実施例の通電ありの試料においては、1000時間を超えても抵抗変化率が7%と50%を超えなかった。

【0074】なお、素子の発熱温度を900℃とした以外は、上記と同様にして、保護膜を形成し、上記と同じ*

*耐炎試験をしたところ、200時間で抵抗が50%増大した。

10 【0075】また、上記試料の酸化珪素保護膜形成のための通電時の自己発熱温度を1700℃の他、1500℃、1300℃、1200℃および900℃に変化させて試料を作製した。通電時間はともに1時間とした。上記の試料に通電して、使用時の温度として1300℃で1000時間連続して発熱させた後の抵抗変化率を下記した。

【0076】

【表1】

保護膜形成温度(℃)	抵抗値変化(%)
1700	3
1500	5
1300	20
1200	30
900	80

【0077】以上から分かるように、試料の酸化珪素保護膜形成のための通電時の自己発熱温度は、1000℃以上で使用時の温度より高い方が望ましい。

【図面の簡単な説明】

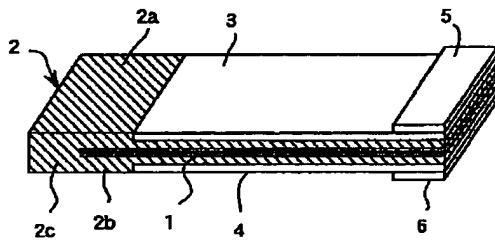
【図1】本発明のセラミック発熱素子の全体構造の一例を示す斜視図である。

【図2】本発明のセラミック発熱素子の全体構造の他の例を示す斜視図である。

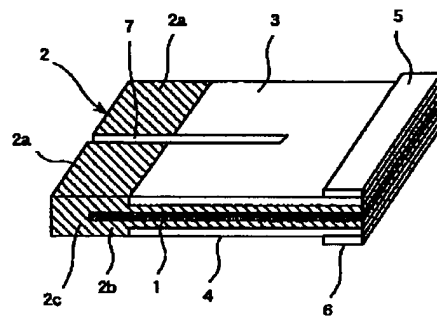
【符号の説明】

- 1 電気絶縁性セラミック焼結体層
- 2 発熱部
- 2a、2b 第1および第2高抵抗導電性セラミック焼結体層
- 2c 連結部分
- 3、4 第1および第2リード部層
- 5、6 端子電極
- 7 スリット

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

H01B 5/14

識別記号

庁内整理番号

Z

F I

技術表示箇所

(72)発明者 澤村 建太郎

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ
ーディーケイ株式会社内

(72)発明者 淀川 正忠

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ
ーディーケイ株式会社内